Aus dem chemischen Institute zu Bonn.

Ueber die
Fumar- und Malein-Anilsäuren
und über
verwandte Verbindungen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
bei der
philosophischen Facultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn
eingereicht und nebst den beigefügten Thesen vertheidigt
im Juli 1893

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

von
H. J. Gerlings
aus Haarlem.

Opponenten:

Dr. Ernst Schröder.
Dr. E. M. G. Parlato, Vorlesungsassistent am chem. Institut der Universität Bonn.
Dr. J. Meyerfeld.

BONN
Druck von Ernst Heydorn.
1893.

Diss.
Bonn
1893.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547419_0123

Einleitung.

P. Griess[1]) zeigte, dass man mittelst Jodmethyl und Kalilauge aus dem Asparagin eine Amidogruppe herausnehmen kann. In der so erhaltenen einbasischen Säure erkannten *Michail* und *Wing*[2]) Fumaraminsäure:

$$\begin{matrix} NH_2CHCONH_2 \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} - NH_3 = \begin{matrix} CHCONH_2 \\ || \\ CHCOOH. \end{matrix}$$

Sie bestimmten den Schmelzpunkt dieser Säure und fanden, dass sie bei 217° unter Zersetzung schmilzt. Sie zeigten, dass die Säure sowohl durch Mineralsäuren als auch durch Alkalien unter Abspaltung der Amidogruppe in Fumarsäure übergeht.

Anschütz und *Wirtz*[3]) fanden durch vorsichtiges Behandeln von Maleinanil mit Alkalien eine Anilsäure, die bei 187—187,5° schmilzt; später zeigte *Anschütz*[4]), dass man dieselbe Säure auf einem viel bequemeren

1) B. B. **12**; 2116.
2) Amer. chem. J. **6**; 419.
3) *Liebig*'s Annal. **239**; 144.
4) B. B. **20**; 3214.

Wege, nämlich durch Vermischen ätherischer Lösungen von äquimolecularen Mengen Maleinsäureanhydrid und Anilin, darstellen kann. Diese Säure nannte er, trotz ihrer Darstellung aus Maleinsäureanhydrid, weil sie in Uebereinstimmung mit der *Griess*'schen Säure bei energischer Behandlung mit Kalihydrat oder mit Barytwasser in Fumarsäure überging, Fumaranilsäure.

In Uebereinstimmung damit, hoffte *Anschütz* durch Einwirkung von Ammoniak auf Maleinsäureanhydrid die *Griess*'sche bei 217° schmelzende Fumaraminsäure zu erhalten.

Anschütz und *Gautier*[1]) leiteten zu diesem Zwecke scharf getrocknetes Ammoniak in eine ziemlich verdünnte Lösung von Maleinsäureanhydrid in trockenem Chloroform oder Benzol. Entfernte man nach Beendigung der Einwirkung das Lösungsmittel, so erhielt man einen weissen klebrigen Rückstand, das Ammoniumsalz der zunächst entstandenen Aminsäure. Versetzte man dessen concentrirte wässerige Lösung mit Salzsäure, so schied sich ein schwerer, weisser krystallinischer Niederschlag aus: eine neue Aminsäure, eine der *Griess*'schen Säure isomere Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 152—153° gefunden wurde. Mit wässeriger Kali- oder Natronlauge lieferte diese Säure schon in der Kälte maleinsaure Salze. Mit alcoholischem Kali dagegen wurde sie in Fumarsäure umgewandelt, wie die durch Addition von Anilin an Maleinsäureanhydrid entstandene Anilsäure. In dieser neuen Säure lag also ein Maleinsäurederivat vor, welches mit Kali Fumarsäure lieferte; die durch Addition von Anilin an Maleinsäureanhydrid in der Kälte entstandene

1) *Liebig*'s Annal. **259**; 138.

Säure könnte daher ebenfalls als Maleinsäurederivat aufgefasst werden, trotz ihrer Umwandlung in Fumarsäure mit Alkalien.

Herr Professor *Anschütz* veranlasste mich zu dem Versuch, aus einem Fumarsäureabkömmling eine Anilsäure darzustellen, welche sich mit der bekannten aus Maleinanil oder aus Maleinsäureanhydrid und Anilin erhaltenen Anilsäure entweder identisch oder isomer erweisen müsste. Im Falle man auf diesem Wege nicht zu dem gesuchten Producte gelangte, lag immerhin noch die Möglichkeit vor, aus Asparaginanilsäure durch Anwendung der *Griess*'schen Reaction zum Ziel zu kommen.

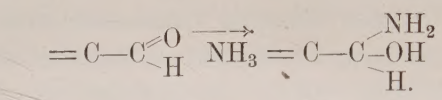
Es gelang nun durch Einwirkung von Anilin auf Fumarylchlorid unter geeigneten Bedingungen eine der bekannten Anilsäure isomere Säure darzustellen, welche mit Kalihydrat behandelt, auch wie jene Fumarsäure liefert. Es war daher nöthig, der früher als Fumaranilsäure bezeichneten Verbindung: dem Additionsproduct aus Maleinsäureanhydrid und Anilin, diesen Namen zu nehmen und ihn der neuen Anilsäure beizulegen. Die alte Säure wird von nun an, obgleich sie mit Alkalien Fumarsäure liefert, als Maleinanilsäure bezeichnet werden.

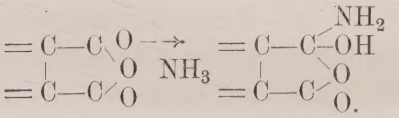
Vor einiger Zeit hat sich *Anschütz*[1]), gestützt auf diese Thatsachen, über die Constitution der Aminsäuren folgendermassen ausgesprochen:

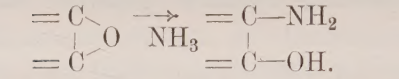
„Für eine Aminsäure einer zweibasischen Säure giebt es zwei Formulirungsmöglichkeiten. Wenn Ammoniak, ein primäres oder secundäres Amin auf das Anhydrid einer zweibasischen Säure einwirkt, so fragt es

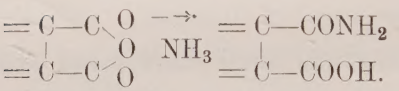
1) *Liebig*'s Annal. 259; 142.

sich, wird der Carbonylsauerstoff oder der Brückensauerstoff angegriffen, reagirt das Säureanhydrid als Aldehyd oder als Aethylenoxyd:

1.




2.


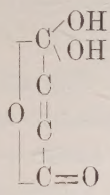


Man könnte vielleicht der ersten Auffassung gegenüber einwenden, dass eine Hydroxylgruppe neben einer Amidogruppe schwerlich sauren Character zeigen würde. Aber dies hängt offenbar ab von dem Character der sonst noch mit demselben Kohlenstoff verbundenen Atome oder Atomgruppen. Wir haben in den Aldehydammoniaken keine Säuren, wohl aber in der Carbaminsäure:

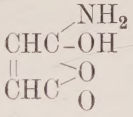
Derartige Verbindungen spalten natürlich sehr leicht Ammoniak ab. Die Maleinaminsäure, das Additionsproduct von Ammoniak an Maleinsäureanhydrid, unterscheidet sich von der Fumaraminsäure characteristisch durch die Leichtigkeit, mit der sie mit verdünnten Alkalien Ammoniak verliert. Das Additionsproduct von Anilin an Maleinsäureanhydrid spaltet jedoch schwieriger Anilin ab, und wandelt sich bei energischer Ein-

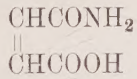
wirkung in Fumarsäure um; die Abspaltung gelingt theilweise durch Erhitzen der Maleinanilsäure für sich. Beim Erkalten vereinigen sich die Componenten wieder zu der ursprünglichen Säure.

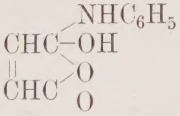
Nach der *Anschütz*'schen Auffassung[1]) von der Maleinsäure, als einem Abkömmling des Lactons der γ-Oxycrotonsäure, als das γ-Dioxylacton dieser Säure:

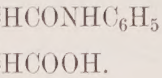


lassen sich obige Verhältnisse sehr leicht mit der Theorie in Einklang bringen. Danach würden den isomeren Amin- und Anilsäuren der Fumar- und Maleinsäure folgende Struckturformeln zukommen:

Maleinaminsäure: 

Fumaraminsäure: 

Maleinanilsäure: 

Fumaranilsäure: 

---

1) *Liebig*'s Annal. 239.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Beschreibung der mit der Anilsäure aus Maleinsäureanhydrid und Anilin isomeren Anilsäure sowie verwandter Verbindungen.

Zur besseren Uebersicht theile ich an dieser Stelle die Reihenfolge der Versuche mit:

1. Darstellung und Eigenschaften des Fumaranilsäurechlorides, des Fumar-o-toluidsäurechlorides und des Fumar-p-toluidsäurechlorides.

2. Darstellung und Eigenschaften der Fumaranilsäure, der Fumar-o-toluidsäure und der Fumar-p-toluidsäure, deren Salze und Ester.

3. Darstellung und Eigenschaften der Maleinanilsäure, der Malein-o-toluidsäure und der Malein-p-toluidsäure, deren Salze und Ester.

4. Reduction der Ester, der Malein- und Fumaranilsäure.

1. Darstellung und Eigenschaften des Fumaranilsäurechlorides, des Fumar-o-toluidsäurechlorides und des Fumar-p-toluidsäurechlorides.

a) Fumaranilsäurechlorid.

$$\begin{matrix} CHCONHC_6H_5 \\ \| \\ CHCOCl. \end{matrix}$$

Vermischt man ätherische Lösungen von Anilin und Fumarylchlorid, so entsteht bei einem Ueberschuss von Anilin ein Niederschlag von Fumarsäuredianilid und salzsaurem Anilin.

Diese beiden Substanzen lassen sich durch Wasser, in dem das Dianilid unlöslich ist, leicht von einander trennen. Ueber diesem Niederschlag befindet sich eine farblose Lösung von etwa zu viel angewandtem Anilin in Aether.

Beide Chloratome des Fumarylchlorids sind durch den Anilinrest ersetzt worden, gemäss der Gleichung

$$\begin{matrix} CHCOCl \\ \| \\ CHCOCl \end{matrix} + 4NH_2C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} CHCONHC_6H_5 \\ CHCONHC_6H_5 \end{matrix} + 2NH_2C_6H_5.HCl.$$

Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man umgekehrt eine verdünnte ätherische Lösung von Anilin langsam in eine ätherische Lösung von Fumarylchlorid giesst. Auch hier entsteht ein weisser Niederschlag; dieser besteht hauptsächlich aus salzsaurem Anilin neben wenig Dianilid; die Flüssigkeit, die sich über diesem Niederschlag befindet, ist jetzt gelb gefärbt und hinterlässt beim Verdampfen schöne gelbe Krystalle.

Das angewandte Anilin hat unter diesen Bedingungen nur das eine der beiden Chloratome gegen den Anilinrest ausgetauscht und die Reaction verläuft grösstentheils nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CHCOCl \\ \| \\ CHCOCl \end{matrix} + 2NH_2C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} CHCONHC_6H_5 \\ \| \\ CHCOCl \end{matrix} + NH_2C_6H_5HCl.$$

Immer entsteht nach der vorhergehenden Gleichung Fumarsäuredianilid.

Zur Darstellung von diesem Körper, den ich Fumaranilsäurechlorid nenne, verfährt man am besten auf folgende Weise. Man löst 9,3 g Anilin in etwa 250 CC über Natrium getrockneten Aether und fügt diese Lösung langsam zu einer Lösung von 7,6 g Fumarylchlorid in ungefähr 10 cc absol. Aether, also auf 1 Mol. Chlorid 2 Mol. Anilin. Die entstehende gelbe, trübe Flüssigkeit wird möglichst schnell filtrirt und auf etwa 100 cc eingedampft; zu der noch heissen Flüssigkeit werden jetzt 50 cc Petroläther vom Siedepunkt 50 bis 60° hinzugefügt und die Lösung zur Krystallisation hingestellt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorid in Form von schönen schwefelgelben, blattförmigen Krystallen ab, diese werden abfiltrirt durch Auswaschen mit Petroläther von überschüssigem Fumarylchlorid und im Vacuum neben P_2O_5 vom anhängenden Petroläther befreit.

Lässt man das Fumaranilsäurechlorid durch langsames Verdunsten seiner ätherischen Lösung krystallisiren, so scheidet es sich bisweilen in gut ausgebildeten, durchsichtigen, schwefelgelben Prismen aus.

Man erhält so aus 15 g Fumarylchlorid etwa 10 g reines Anilsäurechlorid; bessere Ausbeuten erhält man, wenn man die ätherische Lösung bis beinahe zur Trockne abdestillirt und die ausgeschiedene Krystallmasse sofort mit Petroläther behandelt und auswäscht.

Man erhält so aus 15 g Fumarylchlorid bis zu 18 g Anilsäurechlorid in Form eines feinen Krystallmehls; dies entspricht einer Ausbeute von 85 Procent der theoretischen Menge.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

1. 0,2764 g Substanz gaben 0,5840 CO_2 und 0,1055 H_2O.

2. 0,2182 g Substanz lieferten 0,4570 CO_2 und 0,0800 H_2O.

3. 0,2056 g Substanz lieferten 0,4336 CO_2 und 0,0752 H_2O.

4. 0,5719 g Substanz mit Kalk geglüht gaben 0,3915 AgCl.

5. 0,3485 g Substanz mit Kalk geglüht gaben 0,2393 AgCl.

6. 0,2606 g Substanz mit Kalk geglüht ergaben 0,1814 AgCl.

7. 0,3011 g Substanz mit Kalk geglüht ergaben 0,2068 AgCl.

8. 0,6800 g Substanz mit HNO_3 und $AgNO_3$ behandelt gaben 0,456 AgCl.

9. 0,2338 g Substanz lieferten 14 cc N bei 17° und 763,5 mm Druck.

10. 0,2266 g Substanz lieferten 13 cc N bei 12° und 150 mm Druck.

Berechnet für:

$C_{10}H_8ClNO_3$

C	57,30
H	3,82
Cl	16,92
N	6,68
O	15,27
	100,—

Gefunden:

	1	2	3	4	5
C	57,6	57,12		57,51	—
H	4,24	4,07		4,06	—
Cl	—	—		16,9	16,94
	6	7	8	9	10
Cl	17,2	16,48	16,6	—	—
N	—	—	—	6,66	6,71 [1]).

Das so erhaltene Chlorid ist ziemlich luftbeständig; es ist ein ungemein reactionsfähiger Körper, der sein Chlor genau wie die Chloride der einbasischen Säuren sehr leicht austauscht. Es ist leicht löslich in Aether, weniger leicht in Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Benzol und unlöslich in Petroläther. Am besten lässt es sich aus einer Mischung von Aether und Petroläther umkrystallisiren. Durch Anilin wird sofort auch das zweite Chloratom gegen den Anilinrest ausgetauscht und es entsteht so wieder Dianilid neben salzsaurem Anilin. Aus diesem Grunde muss man bei der Darstellung das Anilin möglichst langsam, unter fortwährendem Umschütteln, zu dem Fumarylchlorid zufliessen lassen, weil sonst viel schon

1) Die Analysen 2, 3, 6, 7, 10 wurden schon früher in *Liebig*'s Annal. **259**, 140 veröffentlicht.

gebildetes Anilsäurechlorid in Dianilid übergeführt wird.

Verhalten des Fumaranilsäurechlorides in der Hitze. Der Körper schmilzt bei 120°, etwas über seinem Schmelzpunkt erhitzt wird Salzsäure abgespalten.

Die Menge der abgespaltenen Salzsäure wurde durch Versuch quantitativ bestimmt.

3 g des Chlorids wurden in einem Kölbchen mit Vorlage bis auf 140° erhitzt und die entweichenden Salzsäuredämpfe durch $AgNO_3$-Lösung geleitet, worin sich nach Beendigung der HCl-Entwicklung 2,1 g AgCl befanden; es wurden hierbei also 97 Procent der theoretischen Menge Chlor in Form von HCl abgespalten. Der Rückstand wurde im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge ging bei 169—171° (Bad 200—205°) und 11 mm Druck über und man erhielt 1,8 g eines gelblichen bald erstarrenden Oels, das, nachdem es aus einer Mischung von Benzol und Petroläther umkrystallisirt war, den Eigenschaften und Aussehen nach mit Maleinanil identisch gefunden wurde. Man erhielt hierbei 75 Procent der theoretischen Menge Anil vom Schmelzpunkt 89—90°.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,2602 g Substanz ergaben 0,6658 CO_2 und 0,1015 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{10}H_7NO_2$		
C	69,34	69,8
H	4,05	4,31.

Wird das Anilsäurechlorid bei gewöhnlichem Druck erhitzt, so destillirt, nachdem die HCl-Entwicklung zu Ende ist, ebenfalls Malemanil, aber die grösste Menge zersetzt sich und verkohlt. Das für diese und die fol-

genden Versuche angewandte Fumarylchlorid wurde aus Fumarsäure[1]) und Phosphorpentachlorid dargestellt; nach beendeter Einwirkung wird die grösste Menge Phosphoroxychlorid abdestillirt und nun nach *Kekulé*'s Vorschrift[2]) die letzten Reste Oxychlorid dadurch entfernt, dass man einen Strom trockne Luft durch das bis auf 140° erhitzte Chlorid leitete. Nach darauffolgenden wiederholten fractionirten Destillationen erhielt man schliesslich ein Chlorid, das gegen Molybdänlösung indifferent war, in einer Menge, die 30 Procent der theoretischen entsprach. Dieses reine Chlorid siedet unter 14 mm Druck bei 60°.

Die Versuche, Fumarylchlorid aus Fumarsäure und $POCl_3$, aus fumarsaurem Salze und PCl_3 oder $POCl_3$ darzustellen und so die lästige Trennung von Oxychlorid zu umgehen, schlugen alle fehl.

---

b) Fumar-o-toluidsäurechlorid.

$$\begin{matrix} CHCONH[1]C_6H_4[2]CH_3 \\ \| \\ CHCOCl. \end{matrix}$$

Zur Darstellung wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von Fumaranilsäurechlorid, o-Toluidin mit Fumarylchlorid in Reaction gebracht. Die dabei entstehende Lösung des Fumar-o-toluidsäurechlorides wird entweder mit Petroläther

1) Die Fumarsäure wurde nach *Baeyer*'s Vorschrift (B. B. 18; 676) durch 40stündiges Erhitzen von Aepfelsäure auf 180° erhalten.

2) *Liebig*'s Ann. Suppl.-Band 2; 86.

versetzt oder bis beinahe zur Trockne verdampft und die ausgeschiedene Krystallmasse mit Petroläther ausgewaschen. Es resultirt dann ein reines Product in grösseren oder kleineren hellgelben Krystallen, die, nachdem sie im Vacuum neben P_2O_5 vollständig von den anhängenden Flüssigkeiten befreit worden sind, sich bei 126° bräunlich färben und bei einer Temperatur von 127—128° schmelzen.

Die Analysen gaben auf die Formel gut stimmende Zahlen.

1. 0,2239 g Substanz lieferten 0,4849 CO_2 und 0,0969 H_2O.

2. 0,3600 g Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,2281 AgCl.

3. 0,3109 g Substanz lieferten 1,75 cc N bei 14,7° und 751 mm Druck.

Berechnet für: $C_{11}H_{10}ClNO_2$		Gefunden:		
		1	2	3
C	59,05	59,06	—	—
H	4,48	4,80	—	—
Cl	15,86	—	15,5	—
N	6,29	—	—	6,51
O	14,32	—	—	—
	100,00			

Das Fumar-o-toluidsäurechlorid ist in Aether ziemlich, jedoch nicht so leicht löslich wie das Fumaranilsäurechlorid. Es scheidet sich aus der in der Wärme gesättigten Lösung in kleinen leichten hellgelben Krytallblättchen ab; in Alcohol löst es sich sehr leicht zu einer gelben Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen unter Salzsäureentwicklung entfernt; in Benzol und Petrol-

äther ist es unlöslich. Gegen Feuchtigkeit ist es beständiger wie das Anilsäurechlorid. Auch dieses Chlorid verliert, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, Salzsäure unter Bildung des o-Toluids, welches, nachdem die HCl-Entwickelung aufgehört hat, sich am besten im Vacuum destilliren lässt; bei gewöhnlichem Druck verliert man zuviel durch Zersetzung.

Das Malein-o-toluid destillirt unter einem Druck von 13,5 mm bei 159—160°, Bad 190—200°, und findet sich in der Vorlage als ein hell gelb gefärbtes, nur langsam erstarrendes Oel. In Alkohol, Aether und Benzol löst es sich mit Leichtigkeit und kann aus diesen Lösungsmitteln schön krystallisirt erhalten werden. Das o-Toluid hat äusserlich wenig Aehnlichkeit mit dem Anil der Maleinsäure, vor allem ist es weit weniger intensiv gelb gefärbt wie dieses; es schmilzt niedriger, nämlich bei 69—70°; beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge löst es sich zu dem Kalisalz der nachher zu beschreibenden Malein-o-toluidsäure.

Die Analyse des o-Toluids gab folgende Zahlen:

0,2382 g Substanz lieferten 0,6143 CO_2 und 0,1141 H_2O.

Berechnet für: $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden:
C 70,51	70,28
H 4,82	5,3

c) Fumar-p-toluidsäurechlorid.

$$\begin{matrix} CHCONH[1]C_6H_4[4]CH_3 \\ \| \\ CHCOCl. \end{matrix}$$

Dieses Chlorid wurde genau wie die zwei vorherbeschriebenen Chloride, durch Einwirkung von p-Toluidin auf Fumarylchlorid erhalten.

Es ist ein vollkommenes Analogon dieser Körper, mit dem Unterschiede, dass sein Chloratom weniger leicht durch andere Gruppen ersetzt wird und es sich deshalb, z. B. mit Alcohol sehr lange kochen lässt, ohne dass sich die Lösung entfärbt und sich HCl entwickelt; auch gegen Feuchtigkeit ist es sehr widerstandsfähig. Seine Farbe ist dunkler gelb wie die des Anilsäurechlorides.

Die Analysen gaben folgende Werthe:

1. 0,2313 g Substanz lieferten 0,5025 CO_2 und 0,0972 H_2O.

2. 0,2460 g Substanz lieferten mit Kalk geglüht 0,1555 AgCl.

3. 0,2144 g Substanz lieferten 12,25 cc N, bei 16,5° und 763 mm.

Berechnet für: $C_{11}H_{10}ClNO_2$		Gefunden:		
		1	2	3
C	59,05	59,25	—	—
H	4,48	4,67	—	—
Cl	15,86	—	15,61	—
N	6,29	—	—	6,67
O	14,32	—	—	
	100,00			

Das Fumar-p-toluidsäurechlorid schmilzt bei 135 bis 136°. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, spaltet es bei 150° unter Aufschäumen Salzsäure ab, unter Bildung von Malein-p-toluid, welches man, nachdem die HCl-Entwickelung aufgehört hat, am besten im Vacuum destilliert. Hierbei geht bei einer Temperatur von 189—206° (Bad 240—250) das p-Toluid unter einem Druck von 13,5 mm als gelbes erstarrendes Oel über, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol sich in den für das Maleïnanil characteristischen gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 146—148 ausscheidet. Dieses p-Toluid löst sich in Alcohol, Aether, Benzol und Chloroform mit Leichtigkeit. Seine Entstehung aus dem Fumar-p-toluidsäurechlorid geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{matrix} CHCONH[1]C_6H_5[4]CH_3 \\ \| \\ CHCOCl \end{matrix} =$$

$$HCl + \begin{matrix} CHCO \\ \| \\ CHCO \end{matrix}\!\!>\!N[1]C_6H_5[4]CH_3.$$

Das Verhalten dieses Toluids gegen Alkalien sowie seine Analyse werden später folgen.

2. Darstellung und Eigenschaften der Fumaranilsäure, der Fumar-o-toluidsäure und der Fumar-p-toluidsäure, deren Salze und Ester.

a) Fumaranilsäure.

$$\begin{matrix} CHCONHC_6H_5 \\ \| \\ CHCOOH. \end{matrix}$$

Die Fumaranilsäure entsteht allmählich bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf das feingepulverte Fumaranilsäurechlorid; erst nach tagelangem Stehen ist die Einwirkung vollendet und die entstandene Säure befindet sich dann in Wasser als feiner flockiger weisser Niederschlag suspendirt. Rascher erhält man die Säure durch Behandeln des Chlorids mit verdünnter Alkalilösung und Fällung der Lösung des Alkalisalzes mit Salzsäure. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie, wenn auch schwer, so doch beträchtlich leichter löslich ist als die bei 187—187,5° schmelzende Maleïnanilsäure aus Anilin und Maleïnsäure-Anhydrid, zeigte sie einen Schmelzpunkt von 233—234°.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

1. 0,2488 g Substanz lieferten 0,5738 CO_2 und 0,1019 H_2O.

2. 0,1274 g Substanz lieferten 0,2948 CO_2 und 0,0954 H_2O.

3. 0,2244 g Substanz lieferten 14 cc N bei 11° und 746 mm.

Berechnet für: $C_{10}H_9NO_3$		Gefunden:		
		1	2	3
C	62,80	62,89	63,11	—
H	4,72	4,55	5,18	—
N	7,34	—	—	7,27
O	25,14	—	—	—
	100,00			

Beim Erwärmen mit alcoholischer oder wässeriger Kalilauge geht diese Säure wie die Maleinanilsäure in Fumarsäure über. Bei einem Versuch, die Säure zu destilliren, zeigte es sich, dass bei einer Temperatur von 240° unter Bräunung und Aufkochen ein kleiner Theil sublimirt.

Im Vacuum jedoch lässt sich die Säure ohne zu schmelzen vollständig sublimiren. Bei einer Badtemperatur von 230° erhält man sie so in Form von blendend weissen, federartig gruppirten Kryställchen, die den Schmelzpunkt 232—233° zeigten.

Baryumsalz der Fumaranilsäure; kocht man Fumaranilsäure mit $BaCO_3$, beide in Wasser suspendirt, so bildet sich das Baryumsalz, welches sich in schön perlmutterglänzenden Kryställchen beim Abkühlen der heissen Lösung ausscheidet. Es krystallisirt ohne Krystallwasser, wie die folgende Analyse der lufttrockenen Substanz zeigt.

0,4203 g Substanz ergaben 0,1880 $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{10}H_8O_3NBa$		Gefunden:
Ba	26,52	26,3.

Silbersalz; Silbernitrat fällt aus der neutralen Lösung der Fumaranilsäure in Kalilauge das Silbersalz

als ein lichtempfindliches weisses Pulver, welches sich in verdünnten Säuren und Ammoniak mit Leichtigkeit löst. Die Ag-Bestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,3369 g Substanz hinterliessen beim Erhitzen 0,1219 Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_8O_3NAg$	
Ag 36,2	36,2.

Ester der Fumaranilsäure. Die vorherbeschriebenen drei Säurechloride setzen sich alle drei, mit Methyl- oder Aethylalcohol erhitzt, unter HCl-Abspaltung um. Man könnte erwarten, dass auf diese einfache Weise gleich die Ester gebildet würden. Die erkalteten Producte zeigten jedoch sogar nach viermaligem Umkrystallisiren keine constanten Schmelzpunkte, die Analysen stimmten nicht, so dass die Vermuthung nahe lag, dass ein Theil der Salzsäure sich unter Bildung von Derivaten der Monochlorbernsteinsäure unter Aufhebung der doppelten Bindung addirt hätte. Die so erhaltenen Ester zeigten denn auch immer einen Gehalt an Chlor. Um nun die Ester direkt aus den Säurechloriden darzustellen, wurden sie mit den berechneten Mengen Natriumalcoholat zusammengebracht; auch durch Einwirkung von Jodalkyl auf die Silbersalze erhielt ich einige dieser Ester.

Methylester der Fumaranilsäure, dargestellt durch Einwirkung von Natriummethylat auf das Chlorid, lässt sich am besten aus Aether umkrystallisiren und wird aus diesem Lösungsmittel in Form von kleinen weissen Nädelchen erhalten, die einen Schmelzpunkt von 129 bis 130° besitzen.

Die Analyse ergab:

0,2240 g Substanz lieferten 0,5787 g CO_2 und 0,1099 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
C 64,37	64,36
H 5,38	5,50.

Dieser Ester lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren, und zeigt bei einem Drucke von 13,5 mm einen Siedepunkt von 155—156°.

Aethylester der Fumaranilsäure, wie der Methylester aus Natriumalcoholat und Fumaranilsäurechlorid dargestellt, ist ein in Aether äusserst leicht löslicher Körper. Aus Benzol und Petroläther umkrystallisirt, stellt er feine, weisse Krystallnädelchen vom Schmelzpunkt 107—108° dar.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2401 g Substanz ergaben 0,3770 CO_2 und 0,1316 H_2O.

Berechnet für: $C_{12}H_{13}NO_3$	Gefunden:
C 65,73	65,57
H 5,95	6,09.

---

b) Fumar-o-toluidsäure.

$$\begin{matrix} CHCONH[1]C_6H_4[2]CH_3 \\ | \\ CHCOOH. \end{matrix}$$

Diese Säure, aus ihrem Chlorid mit Wasser oder mit verdünnten Alkalien und darauffolgender Säurezusatz in Form von einem voluminösen weissen, leichten Nieder-

schlag erhalten, lässt sich ebenfalls aus heissem Wasser umkrystallisiren und zeigt sich dann in Form weisser, gruppenartig vereinigter Kryställchen, die sich bei etwa 230° unter theilweiser Sublimation, ohne zu schmelzen, zersetzen.

Die Analyse gab folgende Werthe:

0,2044 g Substanz lieferten 0,4816 CO_2 und 0,1013 H_2O.

Berechnet für: $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden:
C 64,37	64,26
H 5,38	5,54.

Im Vacuum bei einer Temperatur von etwa 225 bis 230° lässt sich diese Säure ohne vorher zu schmelzen vollständig ohne Rückstand sublimiren; man erhält sie dann in Form weisser, federartiger Kryställchen.

Von den Salzen dieser Säure wurden auch wieder das Baryum und das Silbersalz dargestellt.

Das Baryumsalz, durch Kochen der Lösung der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, scheidet sich aus der concentrirten wässerigen Lösung in Nädelchen aus. Die Baryumbestimmung der bei 100—110° getrockneten Substanz ergab auf 0,3376 g Substanz 0,1438 $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{11}H_{10}NO_3ba$	Gefunden:
Ba 25,16	25,05.

Silbersalz; Silbernitrat fällt aus der neutralen Lösung der Säure in verdünnter Kalilauge einen weissen, schweren Niederschlag, welcher in Wasser, Aether und Alcohol etwas löslich ist und sich im Tageslicht bald schwärzt.

Sein Silbergehalt wurde durch folgende Analyse bestimmt:

0,2170 g Substanz hinterliessen beim Erhitzen 0,0754 Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{10}NO_3Ag$	
Ag 34.6	34,7.

Methylester; dieser wurde aus dem Silbersalze durch CH_3J erhalten, und zeigte sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther in Form kleiner weisser Nadeln, die bei 139—140° schmelzen. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:
0,2031g Substanz lieferten 0,4905 CO_2 und 0,1225 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{13}NO_3$	
C 65,73	65,86
H 5,95	6,7

Dieser Ester lässt sich, wie man erwarten konnte, auch unzersetzt destillieren. Im Vacuum unter 13,5 mm Druck, bei einer Badtemperatur von 212° geht der Ester über, eine Umlagerung hat demnach nicht stattgefunden.

Aethylester; aus dem Silbersalze und C_2H_5J erhält man diesen Ester, nachdem er aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert ist, als einen bei 115—116° schmelzenden Körper, der in Form kleiner Nadeln sich aus den gebräuchlichsten Lösungsmitteln ausscheidet.

c) Fumar-p-toluidsäure.

$$\begin{matrix} CHCONH[1]C_6H_3[4]CH_3 \\ \| \\ CHCOOH. \end{matrix}$$

Das Fumar-p-toluidsäurechlorid wird von Wasser nur sehr schwierig angegriffen; selbst nach wochenlangem Stehen der feingepulverten Verbindung unter Wasser war von einer Einwirkung kaum etwas zu bemerken. Mit verdünnter Kalilauge wurde daher das Chlorid in das lösliche Kaliumsalz der Fumarparatoluidsäure umgewandelt und nach erfolgter Lösung die freie Säure mittelst Salzsäure niedergeschlagen.

Nachdem sie durch Auswaschen vollständig von KCl befreit und aus heissem Wasser umkrystallisiert war, zeigte sie sich in Form von federartig gruppirten Kryställchen, die sich über 140° unter theilweiser Sublimation zersetzen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2342 g Substanz lieferten 0,5540 CO_2 und 0,1120 H_2O.

Berechnet für: $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden:
C 64,37	64,41
H 5,38	5,32

Im Vacuum lässt auch diese Säure sich vollständig bei einer Temperatur von 240—245° sublimieren.

Baryumsalz; durch Einwirkung von Baryumcarbonat auf die heisse, wässerige Lösung der Säure entsteht dieses Salz als eine in Wasser lösliche Verbindung, die aus der heiss concentrirten Lösung in Nadeln krystallisirt.

Silbersalz; dieses ist durch Fällen der neutralen Lösung der Säure mittelst $AgNO_3$ erhalten worden als ein weisses, lichtempfindliches Pulver. 0,3627 g dieses Salzes hinterliessen 0,1256 Ag.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{11}H_{10}NO_3Ag$		
Ag	34,6	34,6

Methylester; dieser Ester wurde, wie der Methylester der Fumaranilsäure, durch Lösen der berechneten Menge Fumar-p-toluidsäurechlorid in Natriummethylatlösung dargestellt, und so in Form von weissen Nadeln erhalten, die sich leicht aus Methylalkohol umkrystallisiren lassen und bei 179—180° schmelzen.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,2218 g Substanz lieferten 0,5336 CO_2 und 0,1192 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{12}H_{13}NO_3$		
C	65,73	65,61
H	5,95	5,99.

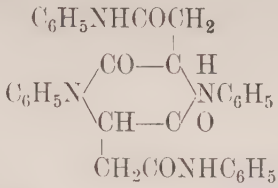
Dieser Ester destillirt im Vacuum ohne Zersetzung bei 243° (Bad).

Aethylester, dargestellt wie der Methylester, ist ein weisser, bei 133—134° schmelzender Körper, der aus Aether umkrystallisirt in feinen Nadeln erhalten wird.

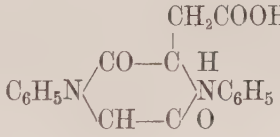
0,2653 g Substanz ergaben 0,6498 CO_2 und 0,1644 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{13}H_{15}NO_3$		
C	66,93	66,80
H	6,45	6,2.

Mit dem Fumarsäuredianilid beschäftigte sich neuerdings auch *C. A. Bischoff* [1]). Er stellte dasselbe dar aus Aepfelsäuredianilid (1 Mol.), durch Einwirkung von Acetylchlorid (2 Mol.) und hielt das Reactionsproduct für ein Piperazinderivat von folgender Zusammensetzung:



Durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhielt er daraus, unter Anilinabspaltung, das Kaliumsalz einer neuen Säure:



welche er als Diphenyl-diacipiperazin-homocarbonsäure bezeichnete und die einen Schmelzpunkt von 232° zeigte.

Später veröffentlichte *Bischoff* [2]) eine Abhandlung, worin er diese Verseifung nochmals beschreibt und die dabei entstehende Säure für identisch erklärt mit der Anilsäure aus Fumaranilsäurechlorid.

Vielleicht wäre diese Methode geeignet, Fumaranilsäure aus dem Dianilid, welches immerhin leichter darstellbar ist als das Fumaranilsäurechlorid, zu erhalten.

1) B. B. **23**; 2042.
2) B. B. **24**; 2001.

Ich stellte also einen Versuch an, mit 13,6 g Fumarsäuredianilid, die ich genau nach *Bischoff*'s Angaben mit alkoholischem Kali behandelte; auf ein Mol. Dianilid nahm er 2 Mol. Kali in zehnprocentiger alkoholischer Lösung und erhitzte drei Stunden lang am Rückflusskühler; es tritt dann fast vollständige Lösung ein. Nach dieser Zeit wurde eingedampft, dann die Masse mit Wasser aufgenommen; nach *Bischoff*'s Angaben hinterbleibt dabei nur eine geringe Menge unverändertes Dianilid, und Salzsäure scheidet aus der Lösung die Anilsäure mehr aus. Jedoch bei dem von mir angestellten Versuch war die Hauptmenge des Dianilids unverändert geblieben, und schied sich bei der Wasserzugabe aus. Die wässerige Lösung gab nach Säurezusatz zwar einen Niederschlag einer Säure, aber nur in äusserst geringer Menge, es wurden bei der angewandten Quantität Dianilid nur 0,6 g ausgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 229 bis 230° zeigten. Auch die Bestimmung des Silbergehaltes des Silbersalzes dieser Säure gab Zahlen, die zeigen, dass hier etwas Fumaranilsäure gebildet war.

0,4240 g Silbersalz hinterliessen beim Erhitzen 0,1514 g Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_8O_3NAg$	
Ag 36,2	35,7.

Weit bequemer lässt sich natürlich die Fumaranilsäure aus Fumaranilsäurechlorid mit Wasser oder Alkalien gewinnen.

d) Fumarsäure-anilid-p-toluidid.

$$\begin{array}{l} CHCONHC_6H_5 \\ \| \\ CHCONH[1]C_6H_4[4]CH_3. \end{array}$$

Wird eine ätherische Lösung von Fumaranilsäurechlorid mit Anilin behandelt, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung und in derselben schwebt ein Niederschlag von salzsaurem Anilin und Fumarsäuredianilid.

Wird eine Lösung von Fumaranilsäurechlorid mit p-Toluidin behandelt, so verschwindet ebenfalls die gelbe Farbe. Das Chloratom des Säurechlorids wird gegen den Toluidinrest ersetzt und es entsteht ein Körper von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CHCONHC_6H_5 \\ \| \\ CHCONH[1]C_6H_4[4]CH_3, \end{array}$$

welcher sich von dem sauren p-Toluidin durch Wasser trennen lässt. Das Product stellt ein weisses, sehr leichtes Pulver dar, unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, das sich ohne zu schmelzen beim Erhitzen über 280° bräunt. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,2172 g Substanz lieferten 0,5779 CO_2 und 0,1175 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{17}H_{16}N_2O_2$		
C	72,82	72,5
H	5,83	6,01

Behandelt man eine ätherische Lösung von Fumar-p-toluidsäure-chlorid mit Anilin, so entsteht derselbe Körper:

$$\begin{array}{l} \text{CHCOCl} \\ \| \\ \text{CHCONH[1]C}_6\text{H}_4\text{[4]CH}_3 \end{array} + 2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$$

$$= \begin{array}{l} \text{CHCONHC}_6\text{H}_5 \\ \| \\ \text{CHCONH[1]C}_6\text{H}_4\text{[4]CH}_3 \end{array} + 2\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{HCl}.$$

Wird dem in diesem Falle entstehenden Niederschlag durch Wasser das salzsaure Anilin entzogen, so erhält man auch den Körper als leichtes weisses Pulver, das sich über 280° bräunt ohne zu schmelzen. Die Analyse bestätigt die Bildung der zu erwartenden Verbindung.

0,2202 g Substanz ergaben 0,5915 CO_2 und 0,1179 H_2O.

Berechnet für: $C_{17}H_{16}N_2O_2$	Gefunden:
C 72,82	73,2
H 5,73	5,95.

Zur Vervollständigung dieser Reihe von Fumarsäure-Abkömmlingen, stellte ich noch das Fumarsäure-o-toluidid und das Fumarsäure-p-toluidid dar, durch Vermischen von ätherischen Lösungen von Fumarylchlorid mit o-Toluidin, beziehungsweise p-Toluidin.

Das Fumar-o-ditoluidid stellt ein sehr leichtes, weisses, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver dar, das über 300° schmilzt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2613 g Substanz lieferten 0,7053 CO_2 und 0,1497 H_2O.

Berechnet für: $C_{18}H_{18}N_2O_2$	Gefunden:
C 73,44	73,62
H 6,13	6,37.

Das Fumar-p-ditoluidid wurde schon von *Bischoff*[1]) durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf das Aepfelsäure-p-ditoluidid dargestellt. Aus p-Toluidin und Fumarylchlorid dargestellt ist ein dem o-Toluidid durchaus ähnlicher Körper, welcher sich bis 320° erhitzt nicht ändert.

0,2217 g Substanz lieferten 0,5990 CO_2 und 0,1256 H_2O.

	Berechnet für: $C_{18}H_{19}O_2N_2$	Gefunden:
C	73,44	73,68
H	6,13	6,29.

1) B. B. **23**; 2045.

3. Darstellung und Eigenschaften der Maleinanilsäure, der Malein-o-toluidsäure und der Malein-p-toluidsäure, deren Salze und Ester.

Mit den im Vorhergehenden beschriebenen Säuren:

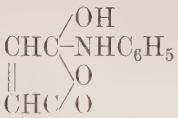
1. der Fumaranilsäure aus Fumaranilsäurechlorid,
2. der Fumar-o-toluidsäure aus Fumar-o-toluidsäurechlorid,
3. der Fumar-p-toluidsäure aus Fumar-p-toluidsäurechlorid, und ihren Derivaten

habe ich die, aus Maleinsäure-anhydrid und Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin entstehenden nunmehr als

1. Maleinanilsäure,
2. Malein-p-toluidsäure,
3. Malein-o-toluidsäure

zu bezeichnenden Säuren und ihre Derivate verglichen.

a) Maleinanilsäure.



Zur Darstellung dieser Säure wurden Maleinsäureanhydrid und Anilin im Verhältniss von gleichen Molecülen in ätherischer Lösung zusammengebracht. Unter starker Erwärmung findet die Reaction statt, und allmählich scheidet sich die Säure in Pulverform ab. Sie wurde abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und im Vacuum von anhängenden Lösungsmitteln befreit. Den

Schmelzpunkt dieser Verbindung fand ich in Uebereinstimmung mit früheren Angaben bei 187—188°. Bei höherem Erhitzen im Paraffinbad, zersetzt sich die Maleinanilsäure theilweise unter Abspaltung von Wasser in Maleinanil. Neben dem Maleinanil findet sich in der Vorlage unveränderte Maleinanilsäure, die durch Sodalösung von dem Maleinanil getrennt wird. Vielleicht hat sich die Maleinanilsäure in ihre Componenten, Maleinsäure-anhydrid und Anilin gespalten, die sich in der Vorlage wieder mit einander zu Maleinanilsäure verbanden.

Die Ausbeute an Maleinanil ist gering bei Anwendung der freien Anilsäure. Fast quantitative Ausbeuten an Anil erhält man dagegen durch Erhitzen der Ester der Maleinanilsäure, wobei diese den betreffenden Alkohol abspalten und Maleinanil bilden. Die Ester wurden dargestellt aus dem Silbersalze der Anilsäure durch Einwirkung von Alkyliodiden.

Der Methylester, durch Erhitzen auf 100° des Silbersalzes mit Methyliodid im geschlossenen Rohr dargestellt, ist ein aus Aether in kleinen Prismen krystallisirender Körper, der gegen 78° schmilzt. 3 g Methylester wurden in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage im Paraffinbad erhitzt und während der ganzen Operation der Druck im Gefäss auf 13,5 mm gehalten. Bei einer Badtemperatur von 120—130° wird Methylalcohol abgespalten, welcher sich in dem luftverdünnten Raum bald verflüchtigt. Steigert man jetzt die Badtemperatur bis 205°, so fängt das Maleinanil an zu destilliren und geht dann constant bei 170—172° über. So erhielt ich aus der angewandten Menge Ester 1,5 g Maleinanil, während die Theorie 2,5 verlangt. Nach

dem Umkrystallisiren aus Petroläther und Benzol zeigte das Anil den Schmelzpunkt 88—89°.

0,1865 g Substanz lieferten 0,4750 CO_2 und 0,07330 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_7O_2N$	
C 69,34	69,51
H 4,05	4,37.

Der Aetylester, ebenfalls aus dem Silbersalze erhalten, ist ein bei 66° schmelzender, in kleinen Rhomboëdern krystallisirender Körper, welcher in der Hitze ebenfalls mit Leichtigkeit Alcohol abspaltet unter Bildung von Maleinanil.

---

b) Malein-o-toluidsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde genau so verfahren wie bei der Maleinanilsäure. Nachdem sich die Säure abgeschieden hatte und im Vacuum vom anhängenden Aether befreit war, zeigte sie einen Schmelzpunkt von 117—119°, und ist dann bereits analysenrein. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

1. 0,2207 g Substanz lieferten 0,5214 CO_2 und 0,1117 H_2O.

2. 0,2207 g Substanz lieferten 13,75 cc N, gemessen bei 18,1° und 767 mm Druck.

Berechnet für: $C_{11}H_{11}NO_3$		Gefunden:	
		1	2
C	64,37	64,43	—
H	5,38	5,62	—
N	6,84	—	7,25
O	23,41	—	—
	100,00		

Die Malein-o-toluidsäure lässt sich aus Aether und Wasser, worin sie etwas löslich ist, umkrystallisiren, sie scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in Form von kleinen gelblichen Kryställchen aus. In Alcohol ist sie ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen spaltet die Säure sich, analog der Anilsäure, theilweise in Wasser und Malein-o-toluid, man findet auch hier in der Vorlage nebenbei unveränderte Säure, die durch Lösen in Soda von dem Toluid getrennt wurde.

Diese Reaction vollzieht sich langsam bei einer Badtemperatur von 250°.

Das o-Toluid wurde nach dem Umkrystallisiren aus Aether durch den Schmelzpunkt, der bei 70° gefunden wurde, identificirt.

Das Baryumsalz, durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat und Wasser erhalten, krystallisirt aus der conc. wässerigen Lösung in Nädelchen aus, die bei 110° getrocknet folgenden Baryumgehalt zeigten.

0,3376 g Substanz lieferten 0,1439 $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{11}H_{10}NO_3ba$		Gefunden:
Ba	25,16	25,06.

Das Silbersalz wird aus der neutralen Lösung der Säure in verdünnter Kalilauge durch Silbernitrat

als ein weisses krystallinisches Pulver erhalten, welches sehr lichtempfindlich und etwas löslich ist in Aether, Alkohol und Wasser.

0,3389 g Silbersalz hinterliessem beim Erhitzen 0,1170 Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{10}NO_3Ag$	
Ag 34,6	34,5.

Durch Einwirkung von Methyl und Aethyliodid auf dieses Silbersalz in geschlossenen Rohren im Wasserbade wurden die betreffenden Ester erhalten.

Der **Methylester** lässt sich am besten aus Petroläther umkrystallisiren und wird so in Form von kleinen weissen Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 98—99° liegt.

0,2318 g Substanz lieferten 0,5592 CO_2 und 0,1278 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{13}NO_3$	
C 65,73	65,8
H 5,95	6,13.

Aus dem Methylester wurde das o-Toluid, durch Destillation, wobei sich Methylalcohol abspaltet, genau wie das Maleinanil aus den Estern der Maleinanilsäure erhalten. Bei einer Badtemperatur von 210—220° entweicht der Alcohol und es destillirt unter 13,5 mm Druck das Malein-o-toluid constant über, bei einer Temperatur von 159°, als ein gelbliches, langsam erstarrendes Oel. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether wurde die Verbindung durch den Schmelzpunkt, der zu 60—70° gefunden wurde, sowie durch die Analyse, mit

dem aus Fumor-o-toluidsäurechlorid erhaltenen o-Toluid, $C_{11}H_9O_2N$ identificirt.

0,2133 g Substanz lieferten 0,5508 CO_2 und 0,1035 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_9O_2N$	
C 70,51	70,43
H 4,82	5,3.

Der Aethylester krystallisirt aus Petroläther in Form von Nädelchen, die den Schmelzpunkt 66—67° zeigten. Einmal geschmolzen ist er nur durch Reiben oder durch Einbringen von einem Kryställchen wieder, unter Erwärmung, zum Erstarren zu bringen.

Die Analyse mit 0,2066 g Substanz ausgeführt gab:

0,5097 CO_2 und 0,1256 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{15}O_3N$	
C 66,93	67,24
H 6,45	6,75.

---

c) Malein-p-toluidsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde wie bei der Darstellung der beiden vorherbeschriebenen Säuren verfahren, und Maleinsäureanhydrid und p-Toluidin im Verhältniss von gleichen Molecülen in ätherischer Lösung zusammengebracht. Die Säure scheidet sich dabei allmählich als krystallinisches Pulver aus, welches, nachdem es mit Aether ausgewaschen war und im Vacuum von Aether befreit, einen Schmelzpunkt von 189—190° zeigte. Die Ausbeuten waren beinahe quantitativ, aus

9,8 g Maleinsäureanhydrit und 10,7 g p-Toluidin wurden statt 20,6 g 18 g der Säure erhalten.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

1. 0,2446 g Substanz lieferten 0,5779 CO_2 und 0,1277 H_2O.

2. 0,2517 g Substanz lieferten 14,1 cc N, gemessen bei 14° und 771 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{11}H_{11}O_3N$		1	2
C	64,73	64,44	—
H	5,38	5,57	—
N	6,84	—	6,93
O	23,41	—	—
	100,00		

Die Malein-p-toluidsäure ist ein weissgelbes Pulver, in Alcohol ziemlich leicht, in Aether sowie in Wasser schwer löslich, und lässt sich aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisiren. In der Hitze verliert die Säure bei etwa 210° Wasser. Analog der Maleinanilsäure und der Malein-o-toluidsäure verhält die Säure sich bei der Destillation im Vacuum derart, dass auch hier, wie zu erwarten, theilweise Spaltung in Malein-p-toluid stattfindet; auch konnte man die unveränderte p-Toluidsäure im Destillat nachweisen. Das hierbei gewonnene p-Toluid zeigte nach dem Umkrystallisiren sowohl im Aussehen als im Schmelzpunkt eine vollständige Uebereinstimmung mit dem Producte, welches aus dem Fumar-p-toluidsäurechlorid durch HCl-Abspaltung in der Hitze erhalten worden war.

Verdünnte Alkalien lösen, bei mässiger Wärme, dieses Toluid, zu dem Kaliumsalz der entsprechenden Toluidsäure, welche durch verdünnte Säuren daraus

gefällt, nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzpunkt von 188° zeigte.

Silbersalz; Silbernitrat fällt, aus einer neutralen Lösung des Kaliumsalzes, das Silbersalz als ein weisses Pulver, welches beim Auswaschen sich auf dem Filter schnell in ein hellgelbes Pulver umwandelt, das, wie es scheint, löslicher in Wasser ist als die anfangs erhaltene weisse Modification. Das Salz ist auch etwas löslich in Alcohol und Aether, woraus es sich in der Wärme gesättigt, in kleinen gelben Kryställchen beim Erkalten ausscheidet.

0,3876 g Substanz ergaben:
0,1340 Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{10}NO_3Ag$	
Ag 34,6	34,56.

Das Baryumsalz, erhalten durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat und Wasser, ist sehr leicht in Wasser löslich, und krystallisirt aus der concentrirten, heissen Lösung in Nädelchen, die nach dem Trocknen bei 110° folgenden Ba-Gehalt zeigten.

0,3390 g Substanz lieferten:
0,1450 $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{10}N\ O_3ba$	
Ba 25,16	25,10.

Durch Einwirkung von Methyl- und Aethyliodid auf das Silbersalz stellte ich auch hier wieder die Methyl- und Aethylester dar.

Der Methylester lässt sich am besten aus Petroläther umkrystallisiren und wird aus diesem Lösungs-

mittel in Form von perlmutterglänzenden, weissen Täfelchen erhalten, die von 103—104° schmelzen. In den meisten Lösungsmitteln ist dieser Ester sehr leicht löslich.

In der Hitze spaltet er sich in Methyl-Alcohol und p-Toluid, welches einen Schmelzpunkt von 146 bis 147° zeigte.

Der Aethylester lässt sich gleichfalls am besten aus Petroläther umkrystallisiren. Dieser Körper ist dem Methylester durchaus ähnlich und schmilzt bei 63 bis 64°.

0,1909 g Substanz lieferten 0,4691 CO_2 und 0,1147 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{15}D_3N$	
C 66,93	67,01
H 6,45	6,68.

Dieser Ester spaltet bei ungefähr 220° Alcohol ab unter Bildung von Malein-p-toluid, welches im Vacuum bei 13,5 Druck bei 204—205° (Bad 230—240°) destillirt und nach dem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 146—147° zeigt.

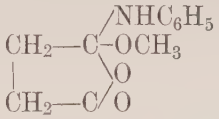
Eine Analyse von dieser Verbindung gab folgende Werthe:

0,1962 g Substanz lieferten 0,5064 CO_2 und 0,0899 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_9O_2N$	
C 70,51	70,4
H 4,82	5,06.

4. Reduction der Ester der Malein- und Fumaranilsäuren.

Da bekanntlich die Maleinsäure sowohl wie die Fumarsäure durch Reduction in gewöhnliche Bernsteinsäure übergehen, so wäre bei der Reduction der Anilsäureester wohl nichts anders zu erwarten, als dass auch beide Ester Succinanilsäureester liefern sollten. Ausgeschlossen war aber nicht, dass durch Vergrösserung des Molecüls die Umlagerung nicht, oder nur theilweise stattfinden würde und dann die Ester der beiden denkbaren Succinanilsäuren entstehen könnten:



Die Ausführung der Reduction brachte aber den Beweis, dass beide Ester, sowohl der der Maleinanilsäure als der der Fumaranilsäure in denselben Ester der gewöhnlichen Succinanilsäure übergeführt werden.

Zum Vergleich mit dem dabei entstehenden Succinanilsäureester stellte ich denselben dar aus succinanilsaurem Silber und Jodmethyl. Die Succinanilsäure selbst wurde aus Bernsteinsäureanhydrid und Anilin in ätherischer Lösung gewonnen.

Der Succinanilsäure-Methylester,

ist ein in schönen, durchsichtigen Nadeln (aus Aether) krystallisirender Körper, dessen Schmelzpunkt bei 93° liegt. Von dem Silbersalze, sowie von dem Ester führte ich Analysen aus, welche folgende Zahlen lieferten:

0,4070 g Silbersalz hinterliessen 0,1455 Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag 35,97	35,75

0,2070 g Methylester lieferten 0,4837 CO_2 und 0,1235 H_2O.

Berechnet für: $C_{11}H_{13}O_3N$	Gefunden:
C 63,74	63,71
H 6,29	6,62

Zur Reduction des Methylesters der Fumaranilsäure brachte ich das Vierfache der auf zwei Atome Wasserstoff berechneten Menge blanken dreiprozentigen Natriumamalgams auf den Boden eines mit trocknem Aether zum Theil gefüllten, starkwandigen Kolbens und liess die absolut ätherische, mit etwas Eisessig versetzte Lösung von 5 g Methylester hinzufliessen. Der Rest des zur Aufzehrung des Amalgams nöthigen Eisessigs wurde ebenfalls in ätherischer Verdünnung allmählich zugesetzt, so dass der Inhalt immer sauer blieb.

Nach etwa fünf Tagen, während welcher Zeit häufig umgeschüttelt wurde, war alles Amalgam umgesetzt.

Die ätherische Lösung wurde von dem Natriumacetat theils decantirt, theils abfiltrirt und der Aether grösstentheils abdestillirt. Aus der concentrirten ätherischen Lösung krystallisirte dann der Succinanilsäure-

methylester in langen Nadeln aus, die genau den Schmelzpunkt 93° zeigten.

Eine Elementaranalyse mit dem auf diesem Wege erhaltenen Körper ergab folgende Zahlen:

0,2355 g Substanz lieferten 0,5490 CO_2 und 0,1352 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 63,74	63,58
H 6,29	6,37.

Der Methylester der Maleinanilsäure wurde genau wie der Methylester der Fumaranilsäure auf diese Weise der Reduction unterworfen. Auch hier resultirte aus der ätherischen Lösung der Methylester der Succinanilsäure vom Schmelzpunkt 93°. Die Elementaranalyse mit 0,2126 g Substanz ausgeführt gab 0,4999 CO_2 und 0,1190 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 63,74	63,61
H 6,29	6,23.

Fasse ich nun die Ergebnisse meiner Arbeit zusammen, so ist die Reihe der Umwandlungen der Fumarsäurederivate durch die Umwandlung von Fumaranilsäurechlorid in Maleinanil unter HCl-Abspaltung um eins vermehrt worden. Ebenso wie Fumaranilsäurechlorid verhalten sich die Homologen:

$$\begin{matrix} CHCONHC_6H_5 \\ \| \\ CHCOCl \end{matrix} =$$

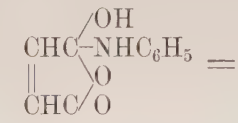
$$\begin{matrix} CHCO \\ \| \\ CHCO \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5 + HCl.$$

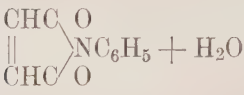
Durch Verseifen des Fumaranilsäurechlorides und seiner Homologen habe ich die der Maleinanilsäure und ihrer Homologen isomeren Fumarsäure-Abkömmlinge kennen gelernt.

Das Verhalten der Fumaranilsäure und ihrer Homologen unterscheidet sich sehr charakteristisch von dem der Maleinanilsäure und deren Homologen: ich vergleiche nur die beiden isomeren Anilsäuren mit einander, was von ihnen gilt, gilt auch von ihren Homologen.

Die Fumaranilsäure sublimirt unzersetzt unter stark vermindertem Druck.

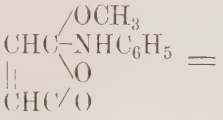
Die Maleinanilsäure geht theilweise beim Erhitzen in Maleinanil über:

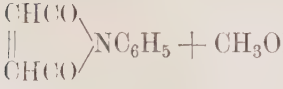




Die Fumaranilsäure-Ester destilliren unzersetzt unter stark vermindertem Druck.

Die Maleinanilsäure-Ester gehen in Maleinanil über:





Durch Reduction sowohl der Fumar- als der Maleinanilsäure-Methylester entsteht der gleiche Succinanilsäuremethylester.

Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die von mir untersuchten Fumarsäure- und Maleinsäure-Derivate.

Fumarsäure-Abkömmlinge.

	Schmelzpunkt
Fumaranilsäurechlorid	120°
Fumar-p-toluidsäurechlorid	127—128°
Fumar-o-toluidsäurechlorid	135—136°
Fumaranilsäure	233—234°
Fumaranilmethylester	129—130°
Fumaranilläthylester	107—108°
Fumar-o-toluidsäure th. zers.	230°
Fumar-o-toluidmethylester	139—140°
Fumar-o-toluidäthylester	115—116°
Fumar-p-toluidsäure th. zers.	240°
Fumar-p-toluidmethylester	179—180°
Fumar-p-toluidäthylester	133—134°

Maleinsäure-Abkömmlinge.

	Schmelzpunkt
Maleinanil	88—89°
Malein-o-toluid	69—70°
Malein-p-toluid	146—147°
Maleinanilsäure	187—188°
Maleinanilmethylester	78°
Maleinanilläthylester	66°
Malein-o-toluidsäure	117—119°
Malein-o-toluidmethylester	98—99°
Malein-o-toluidäthylester	66—67°
Malein-p-toluidsäure	189—190°
Malein-p-toluidmethylester	103—104°
Malein-p-toluidäthylester	63—64°

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, *Herman Jacques Gerlings*, am 24. December 1867 zu Haarlem als Sohn des *Henri François Charles Gerlings* und seiner Gemahlin *Alida Dorothea Johanna* geb. *Kruseman*, evangel. Confession.

Von Sommer 1880 bis Sommer 1887 besuchte ich das Realgymnasium zu Leiden, welches ich im Herbste 1887 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Von nun an widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, deren Vorlesungen ich an der Universität zu Bonn hörte. Bis zum S. S. 1892 war ich Studierender obiger Universität.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Docenten: *Anschütz*, *Bredt*, *Emery*, *Hertz*, *Kekulé*, *Ketteler*, *Klinger-Laspeyres*, *Pohlig*.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich hiermit meinen innigsten Dank aus, insbesondere dem Herrn Geheimen Regierungsrath Prof. Dr. *Kekulé* sowie Herrn Prof. Dr. *Anschütz*, Prof. *Klinger* und Herrn Privatdocenten Dr. *Bredt* für die mannigfache Anregung, die sie mir während meines Studiums haben angedeihen lassen.

Ausserdem ist es mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *Anschütz* für die liebenswürdige Unterstützung zu danken, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen.

Thesen.

1. Die Anschauungen von *Wislicenius*, betreffend den Uebergang der Maleinsäure in Fumarsäure sind nicht haltbar.
2. Die Ansicht von *Claisen* über die Bildung von Acetessigsäure aus Essigester erklärt am besten diese Reaction.
3. Für das Isatin ist die *Kekulé*sche Formel beizubehalten.
4. Das von *Baeyer* über die Wirkungsrichtungen der Kohlenstoff-Atome aufgestellte Axiom muss verworfen werden.
5. Die Existenz der Isothio-cyansäure ist noch nicht genügend bewiesen.